

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006692

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-103093
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 1 0 3 0 9 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 0 3 0 9 3

出 願 人

Applicant(s):

日本碍子株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 04P00176
【提出日】 平成16年 3月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C30B 29/38
H01L 21/205

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 岩井 真

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 今井 克宏

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
【氏名】 今枝 美能留

【特許出願人】
【識別番号】 000004064
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】
【識別番号】 100097490
【弁理士】
【氏名又は名称】 細田 益稔

【選任した代理人】
【識別番号】 100097504
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 純雄

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 082578
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0103626

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成する方法であって、

窒素ガスを含む混合ガスからなる雰囲気下で、全圧 300 気圧以上、2000 気圧以下の圧力下で前記窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする、窒化ガリウム単結晶の育成方法。

【請求項 2】

前記雰囲気中の窒素分圧が 100 気圧以上、2000 気圧以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

育成温度が 900℃ 以上、1500℃ 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

育成温度が 950℃ 以上、1200℃ 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記フラックスが収容されたルツボを上昇させることにより、前記フラックスに種結晶を接触させることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 6】

熱間等方圧プレス装置を用いて前記窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一つの請求項に記載の方法によって育成されたことを特徴とする、窒化ガリウム単結晶。

【書類名】明細書

【発明の名称】窒化ガリウム単結晶の育成方法および窒化ガリウム単結晶

【技術分野】

【0001】

本発明は、いわゆるNaフラックス法により窒化ガリウム単結晶を育成する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

窒化ガリウム薄膜結晶は、優れた青色発光素子として注目を集めており、発光ダイオードにおいて実用化され、光ピックアップ用の青紫色半導体レーザー素子としても期待されている。Naフラックス法によって窒化ガリウム単結晶を育成する方法としては、例えば、非特許文献1では、窒素のみの雰囲気を使用した場合には雰囲気圧力は50気圧であり、アンモニア40%、窒素60%の混合ガス雰囲気を用いた場合は、全圧は5気圧である。

【非特許文献1】Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42, (2003) ページL4-L6

【0003】

また、例えば、特許文献1では、窒素とアンモニアの混合ガスを用いて10から100気圧としている。特許文献2でも、育成時の雰囲気圧力は100気圧以下であり、実施例では2、3、5MPa（約20気圧、30気圧、50気圧）である。また、いずれの従来技術においても、育成温度はすべて1000℃以下であり、実施例ではすべて850℃以下である。

【特許文献1】特開2002-293696号公報

【特許文献2】特開2003-292400号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、これらの方法では、窒化ガリウム単結晶の生産性が低く、良質な窒化ガリウム単結晶を生産性よく育成する技術が求められている。

【0005】

本発明の課題は、Naフラックス法によって窒化ガリウム単結晶を育成するのに際して、良質の窒化ガリウム単結晶を生産性よく育成可能な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成する方法であって、窒素ガスを含む混合ガスからなる雰囲気下で、全圧300気圧以上、2000気圧以下の圧力下で窒化ガリウム単結晶を育成することを特徴とする。

【0007】

また、本発明は、前記方法によって育成されたことを特徴とする、窒化ガリウム単結晶に係るものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明者は、従来技術のNaフラックス法に比べて高温高圧を印加可能な装置、例えば熱間等方圧プレス（HIP）装置を用い、全圧を300気圧以上、2000気圧以下とし、窒素分圧を制御することにより、900℃から1500℃といった従来技術よりも高温の領域で良好な単結晶が得られることを見出し、本発明に至った。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明においては、少なくともナトリウム金属を含むフラックスを使用して窒化ガリウム単結晶を育成する。このフラックスには、ガリウム原料物質を混合する。ガリウム原料物質としては、ガリウム単体金属、ガリウム合金、ガリウム化合物を適用できるが、ガリ

ウム単体金属が取扱いの上からも好適である。

【0010】

フラックスには、ナトリウム以外の金属、例えばカリウムを含有させることができる。ガリウム原料物質とナトリウムなどのフラックス原料物質との使用割合は、適宜であってよいが、一般的には、Na過剰量を用いることが考慮される。もちろん、このことは限定的ではない。

【0011】

本発明においては、窒素ガスを含む混合ガスからなる雰囲気下で、全圧300気圧以上、2000気圧以下の圧力下で窒化ガリウム単結晶を育成する。全圧を300気圧以上とすることによって、例えば900℃以上の高温領域において、更に好ましくは950℃以上の高温領域において、核発生を促進し、良質の窒化ガリウム単結晶を育成可能であった。この理由は、定かではないが、高圧ガスの密度が少なくとも金属ナトリウムを含む育成溶液の密度と近くなるため、対流が促進され、育成溶液に窒素が効率的に溶け込むためと推測される。また、雰囲気的全圧を2000気圧以上とすると、高圧ガスの密度と育成溶液の密度がかなり近くなるために、育成溶液をるつぼ内に保持することが困難になるために好ましくない。

【表1】

各種材料の密度 (g/cm³)

	金属ナトリウム	窒素	アルゴン
800℃・1気圧	0.75	0.0003	0.0004
927℃・300気圧		0.08	0.11
927℃・1000気圧		0.21	0.33
927℃・2000気圧		0.3(推定)	0.5(推定)

【0012】

本発明においては、育成時雰囲気中の窒素分圧を100気圧以上、2000気圧以下とすることが好ましい。この窒素分圧を100気圧以上とすることによって、例えば1000℃以上の高温領域において、核発生を促進し、良質の窒化ガリウム単結晶を育成可能であった。この観点からは、雰囲気中の窒素分圧を200気圧以上とすることが更に好ましい。また、窒素分圧は実用的には1000気圧以下とすることが好ましい。

【0013】

雰囲気中の窒素以外のガスは限定されないが、不活性ガスが好ましく、アルゴン、ヘリウム、ネオンが特に好ましい。窒素以外のガスの分圧は、全圧から窒素ガス分圧を除いた値である。

【0014】

本発明において、窒化ガリウム単結晶の育成温度は、950℃以上が好ましく、1000℃以上とすることが更に好ましく、このような高温領域においても良質な窒化ガリウム単結晶が育成可能である。また、高温での育成が可能なることから、生産性を向上させ得る可能性がある。

【0015】

窒化ガリウム単結晶の育成温度の上限は特にないが、育成温度が高すぎると結晶が成長しにくくなるので、1500℃以下とすることが好ましく、この観点からは、1200℃以下とすることが更に好ましい。

【0016】

本発明における実際の育成手法は特に限定されない。好適な実施形態においては、種結晶を所定位置に固定し、フラックスが収容されたルツボを上方向へと上昇させることによ

り、フラックスの表面に種結晶を接触させる。高圧状態ではガスの密度が大きくなり、ジャケット上部ほど温度が高くなる。したがって、稼動部を下方に配置し、ルツボを上方向へ移動または回転した方が温度分布やガスの対流を制御しやすく、単結晶の育成に好適であることを見出した。

【0017】

また、好適な実施形態においては、フラックスを収容したルツボを圧力容器内に収容し、熱間等方圧プレス装置を用いて高圧下で加熱する。この際には、窒素を含む雰囲気ガスを所定圧力に圧縮し、圧力容器内に供給し、圧力容器内の全圧および窒素分圧を制御する。

【0018】

図1は、本発明の一実施形態において使用可能な窒化ガリウム単結晶の育成装置1を模式的に示す図である。HIP（熱間等方圧プレス）装置の圧力容器2の中にジャケット3を固定し、ジャケット3内にルツボ14を設置する。ルツボ14は、支持棒9上に固定し、矢印Aのように上昇および下降可能とする。ルツボ14の中に、フラックスを構成する少なくともナトリウムおよびガリウムを含む原料を収容する。

【0019】

混合ガスボンベ12内には、所定組成の混合ガスが充填されており、この混合ガスを圧縮機11によって圧縮して所定圧力とし、矢印Bのように供給管10から圧力容器2内に供給する。この雰囲気中の窒素は窒素源となり、アルゴンガス等の不活性ガスはナトリウムの蒸発を抑制する。この圧力は、図示しない圧力計によって監視する。

【0020】

ルツボ14およびジャケット3の周囲にはヒーター4が設置されており、ルツボ内の育成温度を制御可能となっている。

【0021】

ルツボ14の上方には種結晶基板7を支持棒6によってつり下げ、固定する。ルツボ14内に所定の原料を収容し、加熱して溶融させ、フラックス8を生成させる。次いで、ルツボ14を矢印Aのように上方へと駆動し、フラックス8の表面に種結晶基板7を接触させ、浸漬する。この状態で、ルツボ14の温度を所定温度に所定時間維持することによって、窒化ガリウム単結晶膜を種結晶7上に形成する。ルツボ14は支持棒9を回転することにより回転させることもできる。次いでルツボ14を下方へと駆動し、種結晶7および窒化ガリウム単結晶を冷却する。

【0022】

窒化ガリウム結晶をエピタキシャル成長させるための育成用基板の材質は限定されないが、サファイア、AlNテンプレート、GaNテンプレート、SiC単結晶、MgO単結晶、スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）、 $LiAlO_2$ 、 $LiGaO_2$ 、 $LaAlO_3$ 、 $LaGaO_3$ 、 $NdGaO_3$ 等のペロブスカイト型複合酸化物を例示できる。また組成式 $(A_{1-y}(Sr_{1-x}Ba_x)_y)((Al_{1-z}Ga_z)_{1-u}Du)O_3$ （Aは、希土類元素である；Dは、ニオブおよびタンタルからなる群より選ばれた一種以上の元素である； $y=0.3\sim0.98$ ； $x=0\sim1$ ； $z=0\sim1$ ； $u=0.15\sim0.49$ ； $x+z=0.1\sim2$ ）の立方晶系のペロブスカイト構造複合酸化物も使用できる。また、SCAM（ $ScAlMgO_4$ ）も使用できる。

【実施例】

【0023】

（実施例1）

図1の装置を使用し、図1を参照しつつ説明した前記手順に従って、種結晶7上に窒化ガリウム単結晶膜を育成した。

【0024】

具体的には、ヨークフレームタイプのHIP（熱間等方圧プレス）装置を使用した。この圧力容器2中に、直径100ミリ、高さ120ミリの円筒形のアルミナルツボ14を挿入し、ルツボ14の中に、金属ナトリウム200gと金属ガリウム200gを入れた。窒

素濃度が10%（残部アルゴン）の不活性混合ガスをポンベ12から供給し、圧縮機において1200気圧に加圧し、1000℃に加熱した。このときの窒素分圧は120気圧である。1000℃で24時間保持した後、ルツボ14を上昇させ、直径2インチのAlNテンプレート7をフラックス8中に挿入し、さらに100時間保持した。この結果、厚さ約5mm、直径2インチのGaN単結晶が成長した。AlNテンプレートとはAlN単結晶エピタキシャル薄膜をサファイア単結晶基板上に作成したものを言う。このときのAlN薄膜の膜厚は1ミクロンとした。金属ナトリウムの蒸発はほとんど見られなかった。

【0025】

（実施例2）

全圧を300気圧、窒素濃度40%（残部アルゴン）の不活性混合ガスを用いた以外は実施例1と同様に実験を行った。このときの窒素分圧は120気圧である。この結果、厚さ約5mm、直径2インチのGaN単結晶が成長した。ごく微量の金属ナトリウムが蒸発したが、育成に影響を与えるほどではなかった。

【0026】

（実施例3）

育成温度を850℃とした以外は実施例1と同様に実験を行った。AlNテンプレート上に5mm程度の大きさのGaN単結晶が多数成長し、大きな単結晶を得ることができなかった。

【0027】

（比較例1）

全圧を200気圧、窒素分圧を80気圧とした以外は実施例と同様に実験を行った。AlNテンプレートが溶けてしまい、GaN単結晶を得ることができなかった。また、原料中のNaが一部蒸発し、液高さが変化した。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の一実施形態において使用可能な育成装置1を模式的に示す図である。

【符号の説明】

【0029】

1 育成装置	2 圧力容器	7 種結晶	8 フラックス
9 支持棒	10 供給管	11 混合ガス圧縮機	
12 ポンベ スの流れ	14 ルツボ	A ルツボの上昇	B 混合ガ スの流れ

